

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Application Date: 2003 08 16

Application Number: 03 1 40199.6

Application Type: Invention

Title: A Type of Improved Graphite and Its Method of Fabrication

Applicant: BYD LTD.

Inventors: Caisong Zou, Chuanfu Wang, and Junqing Dong

People's Republic of China
Commissioner of the State Intellectual
Property Office (signed) Wang Jingchuan
January 5, 2004

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003 08 16

申 请 号： 03 1 40199.6

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种改性石墨及其制备方法

申 请 人： 比亚迪股份有限公司

发明人或设计人： 邹财松； 王传福； 董俊卿



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2004 年 1 月 5 日

权利要求书

1、一种改性石墨，其特征在于：所述的改性石墨包括石墨芯材料颗粒及其表面包覆的无定形碳膜层，其中，石墨芯材料颗粒的微晶层面间距 d_{002} 为 $0.335 \sim 0.340\text{nm}$ ，所述的改性石墨的比表面积为 $1.3 \sim 4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均粒径为 $8 \sim 35\mu\text{m}$ 。

2、如权利要求 1 所述的改性石墨，其特征在于：所述的改性石墨的微晶层面间距 d_{002} 为 $0.335 \sim 0.338\text{nm}$ ，比表面积为 $1.8 \sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均粒径为 $10 \sim 20\mu\text{m}$ 。

3、如权利要求 1 所述的改性石墨，其特征在于：所述的无定形碳膜层的厚度为 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 。

4、一种如权利要求 1 或 2 或 3 所述的改性石墨的制备方法，包括如下步骤：

(1)、将聚合物表面修饰剂溶解在相应的有机溶剂中，得到浓度接近饱和状态聚合物表面修饰剂溶液；

(2)、将石墨芯材料颗粒浸渍在上述得到的聚合物表面修饰剂溶液中，按照石墨 1kg 、聚合物表面修饰剂溶液 $1.5\text{L} \sim 3\text{L}$ 的比例进行，以 $100 \sim 2000\text{rpm}$ 的速度进行搅拌，搅拌时间为 $0.5 \sim 10\text{h}$ ，使表面修饰剂充分与石墨芯材料颗粒接触并黏附在其上；

(3)、将石墨从聚合物表面修饰剂溶液中分离，并烘干石墨芯材料颗粒上的残余溶剂，过筛；

(4)、在保护性气氛下将上述得到的干燥石墨分别进行固化和碳化处理，得到表面改性石墨；

其中，石墨芯材料颗粒可以是天然石墨或人造石墨，平均粒径为 $7 \sim 35 \mu\text{m}$ ；

聚合物表面修饰剂可以是煤沥青、煤焦油、石油沥青、石油焦油、苯、萘、苯萘共聚物、石油蜡，石油树脂中的一种或几种；

有机溶剂可以是丙酮、无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮、氯仿、四氢呋喃、四氯化碳、环己烷中的一种；

固化是在 $200 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 下进行，升温速率为 $0.5 \sim 35^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，保温时间为 $0.2 \sim 12$ 小时；

碳化是在 $750 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 下进行，升温速率为 $0.1 \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，保温时间为 $1 \sim 24$ 小时。

5、如权利要求 4 所述的改性石墨的制备方法，其特征在于：所述的固化是在 $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 下进行，保温时间为 $0.5 \sim 3$ 小时。

6、如权利要求 4 所述的改性石墨的制备方法，其特征在于：所述的固化过程中，升温速率为 $5 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

7、如权利要求 4 所述的改性石墨的制备方法，其特征在于：所述的碳化是在 $800 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 下进行，保温时间为 $2 \sim 10$ 小时。

8、如权利要求 4 所述的改性石墨的制备方法，其特征在于：所述的碳化过程中，升温速率为 $3 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

9、如权利要求 4 所述的改性石墨的制备方法，其特征在于：所述的步骤（4）碳化过程中，降温速率为 $5 \sim 15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

说明书

一种改性石墨及其制备方法

【技术领域】

本发明涉及一种改性石墨及其制备方法，更确切地说是涉及一种大电流性能优异的改性石墨及其制备方法。

【背景技术】

随着电子工业、信息产业的迅速发展，人们对各类电产品电源的要求也越来越高，锂离子二次电池以其优越的综合性能在近十年来发展迅速、广泛使用。

由于电产品尤其是便携式电产品功能日趋复杂，而体积日趋小巧，从而对其中电源的要求也日益提高，这体现在：足够高的体积能量密度、优越的大电流性能、合适的循环寿命及可靠的安全性能，其中以对体积能量密度和大电流性能的要求为甚。

在某些场合，现代便携式产品、电动工具、电动自行车、电动汽车等电产品对单位时间内耗电量要求很高，譬如，现代彩屏手机的移动上网、多媒体等功能，笔记本电脑用电时间长的要求，动力汽车的起动过程，等等。这种情况，对于其中作为电源的锂离子二次电池而言，属于大电流放电过程。也就是说，在很多情况下，近年来人们对锂离子二次电池的大电流性能要求较高。

锂离子二次电池的大电流性能主要取决于其中的正负极材料，其中负极活性材料在提高大电流性能方面有着重要意义，这主要体现在材料本身的导电性及其结构上的稳定性上。

目前锂离子二次电池最常用的负极活性材料是石墨类材料，主要是因为石墨较低的放电平台和较好的循环稳定性。其中，石墨化程度较高的天然石墨具有较高的比容量，但是由于在嵌锂/脱锂过程中，微晶结构容易松弛甚至破坏，其循环性能和大电流性能较差。

专利 CN1230159《石墨颗粒以及使用石墨颗粒作为负极的锂二次电池》发明了一种石墨颗粒，用该石墨颗粒的锂二次电池具有优异的快速充放电性能和循环性能。这种石墨颗粒的特点是，把多个平板形

状的颗粒组合或结合在一起，使得每个平板形状的颗粒的定向排列的晶面相互之间不平行，即降低石墨颗粒的取向性。这样， Li^+ 的嵌入与脱嵌能以较高的速率较充分地进行，因此得到的石墨做成的锂二次电池具有优异的大电流性能。但是，该石墨的制备方法实际上一种人造石墨过程，需要高达 2800°C 的温度下进行石墨化处理，成本高，工艺难度大，难于工业化生产。

【发明内容】

本发明的一个目的是：提供一种具有优异的大电流性能、较高的可逆比容量和较长的循环寿命的改性石墨；

本发明的另一个目的是：提供一种工艺简单、成本低、易于工业化生产的制备上述改性石墨的方法。

本发明改性石墨是通过下述技术方案实现的：

一种改性石墨，包括石墨芯材料颗粒及其表面包覆的无定形碳膜层，其中，石墨芯材料颗粒的微晶层面间距 d_{002} 为 $0.335 \sim 0.340\text{nm}$ ，所述的改性石墨的比表面积为 $1.3 \sim 4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均粒径为 $8 \sim 35\mu\text{m}$ 。

上述技术方案还可以进一步改进为：

所述的改性石墨的微晶层面间距 d_{002} 为 $0.335 \sim 0.338\text{nm}$ ，比表面积为 $1.8 \sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均粒径为 $10 \sim 20\mu\text{m}$ 。

所述的无定形碳膜层的厚度为 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 。

本发明制备上述改性石墨的方法通过下述技术方案实现的：

上述改性石墨的制备方法，包括如下步骤：

(1)、将聚合物表面修饰剂溶解在相应的有机溶剂中，得到浓度接近饱和状态聚合物表面修饰剂溶液；

(2)、将石墨芯材料颗粒浸渍在上述得到的聚合物表面修饰剂溶液中，按照石墨 1kg 、聚合物表面修饰剂溶液 $1.5\text{L} \sim 3\text{L}$ 的比例进行，以 $100 \sim 2000\text{rpm}$ 的速度进行搅拌，搅拌时间为 $0.5 \sim 10\text{h}$ ，使表面修饰剂充分与石墨芯材料颗粒接触并黏附在其上；

(3)、将石墨芯材料颗粒从聚合物表面修饰剂溶液中分离，并烘干石墨芯材料颗粒上的残余溶剂，过筛；

(4)、在保护性气氛下将得到的干燥石墨分别进行固化和碳化处理，得到表面改性石墨；

其中，石墨芯材料颗粒可以是天然石墨或人造石墨，平均粒径为 $7 \sim 35 \mu\text{m}$ ；

聚合物表面修饰剂可以是煤沥青、煤焦油、石油沥青、石油焦油、苯、萘、苯萘共聚物、石油蜡，石油树脂中的一种或几种；

有机溶剂可以是丙酮、无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮、氯仿、四氢呋喃、四氯化碳、环己烷中的一种；

固化是在 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行，升温速率为 $0.5 \sim 35^\circ\text{C}/\text{分}$ ，保温时间为 $0.2 \sim 12$ 小时；

碳化是在 $750 \sim 1300^\circ\text{C}$ 下进行，升温速率为 $0.1 \sim 30^\circ\text{C}/\text{分}$ ，保温时间为 $1 \sim 24$ 小时。

上述技术方案还可以进一步改进为：

所述的固化是在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 下进行，保温时间为 $0.5 \sim 3$ 小时。

所述的固化过程中，升温速率为 $5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

所述的碳化是在 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下进行，保温时间为 $2 \sim 10$ 小时。

所述的碳化过程中，升温速率为 $3 \sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

所述的步骤（4）碳化过程中，降温速率为 $5 \sim 15^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

本发明改性石墨的优点在于：具有优异的大电流性能，较高的可逆比容量和较长的循环寿命。

本发明改性石墨的制备方法的优点在于：工艺简单、成本低、易于工业化生产。

下面结合实例对本发明作进一步的说明。

【附图说明】

图 1 为实施例 1 采用的原料石墨的 SEM 图

图 2 为实施例 1 制得的改性石墨的 SEM 图

图 3 为实施例 1 制得的改性石墨的 DSC 图

【具体实施方式】

本发明提供的一种改性石墨，包括石墨芯材料颗粒及其表面包覆的无定形碳膜层，其中，微晶层面间距 d_{002} 为 $0.335 \sim 0.340\text{nm}$ ，比表面积为 $1.3 \sim 4.2\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒径为 $8 \sim 30\mu\text{m}$ 。

其中，平均粒径为：用激光散射粒径分析仪测量得到的 D_{50} ；

微晶层面间距 d_{002} ：由 X 射线衍射分析仪测得；

比表面积由 N₂ 置换法的 BET 单点测量法测出。

通过在石墨芯材料颗粒表面包覆无定形碳膜层，一方面可改善石墨颗粒的表面形态，降低比表面积，提高石墨与电解液的兼容性，从而改进首次充放电效率；另一方面，还可以弥补石墨芯材料颗粒微晶结构边端部分的结构缺陷，降低微晶取向性，稳定石墨微晶，进一步提高了其导电性及电子分布的均匀性，从而使之在充放电过程中，Li⁺的电迁移速率和负极结构的稳定性得到提高，从而提高大电流性能。

本发明中，改性石墨的平均粒径为 8~30μm，优选为 10~20μm。石墨的平均粒径太小，则石墨粉太细，比表面积偏大，有损材料的可逆放电容量；石墨的平均粒径太大，则石墨颗粒边距离中心距离偏远，不利于 Li⁺的充分嵌入和脱嵌，不适合做锂离子二次电池负极活性材料。

本发明中，改性石墨的微晶层面间距 d_{002} 为 0.335~0.340nm，优选为 0.335~0.338 nm。石墨的 d_{002} 主要取决于原料——天然石墨或石墨化程度较高的人造石墨，而表面修饰过程对 d_{002} 的影响不大。一般而言， d_{002} 越接近理想石墨值 0.3354nm，则石墨化程度越高，而石墨化程度越高的石墨，其可逆比容量也越高。因此，为了保证锂离子二次电池的放电容量，应选用石墨化程度较高的天然石墨或人造石墨作为原料。

本发明中，改性石墨的比表面积为 1.3~4.2m²/g，优选为 1.8~3.5m²/g，经过表面修饰处理的改性石墨有效降低了原料石墨的比表面积（原料石墨的比表面积为 5m²/g 左右），而比表面积的大小直接影响锂离子二次电池首次充电过程中形成 SEI 膜消耗的不可逆容量的大小，即直接关系到电池的首次充放电效率和可逆放电容量的大小。因此，从保证负极材料的可逆比容量的角度上，比表面积越小越好。

所述的无定形碳膜层的厚度为 0.05μm~1μm，无定形碳膜层的厚度是根据聚合物表面修饰剂在石墨芯材料颗粒表面的包覆量和石墨芯材料颗粒的平均粒径计算得到的；通过热分析法可以得到改性石墨的 DSC 曲线图。

本发明中，改性石墨主要是对石墨化程度较高的天然石墨或人造石墨进行表面修饰处理得到。制备方法包括以下步骤：预先配制好一定浓度的聚合物表面修饰剂有机溶液（一般为饱和或接近饱和的程

度)；将作为石墨芯材料浸渍在其中搅拌处理，搅拌速度为 100 ~ 2000rpm，搅拌时间为 0.5 ~ 10h；然后分离（过滤或离心）出其中的石墨，并烘干其中参与的溶剂，过筛；最后将得到的干燥石墨在保护性气氛下分别进行固化和碳化处理，不需粉碎过程即可得到本发明改性石墨。

本发明改性石墨的制备方法中，所述的表面修饰剂是一种含碳量很高的有机物，可以是煤沥青、煤焦油、石油沥青、石油焦油、苯、萘、苯萘共聚物、石油蜡，石油树脂中的一种或几种；相应的有机溶剂可以是丙酮、无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮、氯仿、四氢呋喃、四氯化碳、环己烷中的一种。

本发明改性石墨的制备方法中，所述的搅拌处理过程中，表面修饰效果与搅拌时间有关。搅拌时间太长，则黏附在石墨芯材料颗粒表面的有机物膜厚度太厚，则对改性石墨的性能有一定的影响，如降低改性石墨的首次充放电效率等；搅拌时间太短，则黏附在石墨芯材料颗粒表面的有机物膜厚度太薄，有机物膜在石墨芯材料颗粒表面的分布不均匀，对改性石墨的性能有一定的影响。

本发明改性石墨的制备方法中，所述的固化过程是以 0.5 ~ 35℃/分的升温速率升温到固化所需温度，更佳的为 5 ~ 20℃/分；固化温度为 200 ~ 600℃，更佳的是 300 ~ 500℃，保温时间为 0.2 ~ 12 小时，更佳的是 0.5 ~ 3 小时。固化完成后以 0.1 ~ 30℃/分（更佳的为 3 ~ 20℃/分）的升温速率升温到碳化所需温度，碳化温度为 750 ~ 1300℃，更佳的为 800 ~ 1200℃，保温时间为 1 ~ 24 小时，更佳的为 2 ~ 10 小时。碳化后即可降温，降温速率为 1 ~ 20℃/分，更佳的为 5 ~ 15℃/分，也可自然降温。

如果碳化温度过低，如低于 750℃，则石墨芯材料颗粒表面的有机层碳化不充分，不足以形成稳定致密的碳膜层，甚至形成微孔结构，比表面积较大，不利于表面形态的改善；如果碳化温度过高，如高于 1200℃，则增大温度对效果的改进不明显，而能耗却增大，不经济；保温时间不宜太短，否则碳化不充分，不能形成稳定致密的碳膜层；时间太长，则能耗增大，不经济。

本发明改性石墨的制备方法中，固化和碳化可以采用箱式电阻炉、管式炉、推拉式隧道炉、转式隧道炉等，只需能够达到所需温度

并且可以密闭以通保护气，所述的保护性气氛可以是氩气、氮气、氦气中的一种或几种混合。

为了检验本发明改性石墨制备方法和利用该方法制备的改性石墨的电化学性能，在本发明改性石墨中加上粘合剂和去离子水搅拌、涂敷、烘干制得锂离子二次电池的负极片，将上述制得的负极片与 LiCoO_2 与相应导电剂、粘合剂制得的正极，以及相应的电解液按现有工艺制成锂离子二次电池，进行相关性能测试。

【实施例 1】

称取石油焦油 8g，溶于四氯化碳中，配制成 4% 的表面修饰剂溶液 200ml，备用。称取 100g 干燥的天然石墨，浸渍在表面修饰剂有机溶液中，以 300rpm 的转速搅拌 1 小时，使石墨颗粒表面形成一薄层表面修饰膜。然后过滤得到石墨，烘干，过 300 目筛。将过筛后的石墨放入封闭式管式高温炉中，以 10 升/分的流量通高纯 N_2 ， $15^\circ\text{C}/\text{分}$ 的升温速率升至 400°C ，保温 1 小时，再以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 的升温速率升至 1000°C ，保温 3 小时，自然降温至室温，得到表面修饰改性石墨。该石墨以 D_{50} 表征的平均粒径为 $13.8\mu\text{m}$ ，微晶层面间距 d_{002} 为 0.3365，比表面积为 $2.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

用该石墨作为负极活性材料装配成锂离子二次电池，采用活性材料为 LiCoO_2 的正极片，电解质盐为 LiPF_6 ，电解液溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯的混合有机溶剂，浓度为 1 摩尔/升，隔膜纸为聚乙烯、聚丙烯复合隔膜纸。

【实施例 2】

本实施例中表面修饰剂采用 5% 的煤沥青的四氢呋喃溶液，除此之外，其他过程与实施例 1 保持一致。本实施例得到的改性石墨的平均粒径 D_{50} 和微晶层面间距 d_{002} 与实施例 1 基本一致。

【实施例 3】

本实施例中表面修饰剂采用 3% 的石油沥青的氯仿溶液，除此之外，其他过程与实施例 1 保持一致。本实施例得到的改性石墨的平均粒径 D_{50} 和微晶层面间距 d_{002} 与实施例 1 基本一致。

【实施例 4】

本实施例中碳化温度采用 800°C ，除此之外，其他过程与实施例 1

保持一致。本实施例得到的改性石墨的平均粒径 D_{50} 和微晶层面间距 d_{002} 与实施例 1 基本一致。

【实施例 5】

本实施例中碳化温度采用 1200°C ，除此之外，其他过程与实施例 1 保持一致。本实施例得到的改性石墨的平均粒径 D_{50} 和微晶层面间距 d_{002} 与实施例 1 基本一致。

【实施例 6】

本实施例中采用平均粒径较小的天然石墨作为原料，除此之外，其他过程与实施例 1 保持一致。本实施例得到的改性石墨的平均粒径 D_{50} 为 $8.2\mu\text{m}$ ，微晶层面间距 d_{002} 与实施例 1 基本一致。

【实施例 7】

本实施例中采用平均粒径较大的天然石墨作为原料，除此之外，其他过程与实施例 1 保持一致。本实施例得到的改性石墨的平均粒径 D_{50} 为 $35.0\mu\text{m}$ ，微晶层面间距 d_{002} 与实施例 1 基本一致。

【比较例 1】

直接使用实施例 1 中的天然石墨原料作为负极活性材料制成电池，除此之外，其他过程与实施例 1 保持一致。

【比较例 2】

本实施例中碳化温度采用 700°C ，保温时间为 5 小时，除此之外其他过程与实施例 1 保持一致。

【性能测试】

比表面积：由 N_2 置换法的 BET 单点测量法测出。

热分析试验的条件如下：

仪器型号：NETSCH STA 449C

方式：同步热分析，即 DSC-TG

样品重量：石墨 6.824mg

坩埚材料： Al_2O_3

炉内气氛：空气，流速为 25Nml/min

升温过程：从室温下开始升温，升温速度为 10°C/min ，升温至 1000°C 。

对实施例及比较例的电池进行性能测试，如下：

大电流性能中， $C_{3C}/C_{0.5C}$ ：以 3C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量与以 0.5C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量的比值。

大电流性能中， $C_{2C}/C_{0.5C}$ ：以 2C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量与以 0.5C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量的比值。

可逆比容量：以 0.1C 的电流首次充电至 4.2V，然后以 0.1C 的电流从 4.2V 首次放电至 3.0V 的放电容量/负极活性材料质量。

循环寿命：以 1C 电流充电至 4.2V 然后在以 1C 的电流放电至 3.0V 称为一次循环，如此反复，获得的放电容量为本次循环的容量。本发明中，循环寿命指放电容量达到首次放电容量 80% 时的循环次数。

以上性能测试结果见下表：

序号	比表面积 /m ² /g	大电流性能		可逆比容量 /mAh/g	循环寿命
		$C_{3C}/C_{0.5C}$	$C_{2C}/C_{0.5C}$		
实施例 1	1.8	86.2	96.4	340	280
实施例 2	2.8	86.1	96.9	351	312
实施例 3	2.6	82.6	96.4	338	264
实施例 4	3.5	80.5	95.8	330	320
实施例 5	2.3	88.4	96.7	350	277
实施例 6	4.2	82.8	95.1	332	320
实施例 7	1.5	80.2	94.6	340	245
比较例 1	5.7	57.4	88.1	337	76
比较例 2	4.8	72.2	94.5	332	253

由上表看出，实施例 1~7 中改性石墨的比表面积较比较例 1~2 石墨的比表面积小；实施例 1~7 中制作的电池具有优异的大电流性能、较高的可逆比容量和较长的循环寿命。

图 1 和图 2 分别为实施例 1 中原料石墨和改性石墨的 SEM 图，由扫描电子显微镜获得（采用设备为 JEOL 公司的 JSM-5160 型号），由图中可以看出，改性石墨的形状为土豆状或球形。

图 3 为实施 1 得到的改性石墨的热分析结果，其中，592.1℃ 的峰

对应的是无定形碳膜层；821.2℃的峰对应的是石墨芯材料；一般情况下，500-650℃的峰对应的是无定形碳膜层，750-850℃对应的是石墨芯材料。

本发明的改性石墨具有优异的大电流性能，在很多对快速充放电要求高的场合具有很大的应用潜力和优势，同时，该负极活性材料保持了较高的可逆比容量，并且具有较长的循环寿命，稳定可靠，可满足实际应用要求。本发明的改性石墨的制备方法工艺简单、成本低、易于工业化生产。

说明书附图

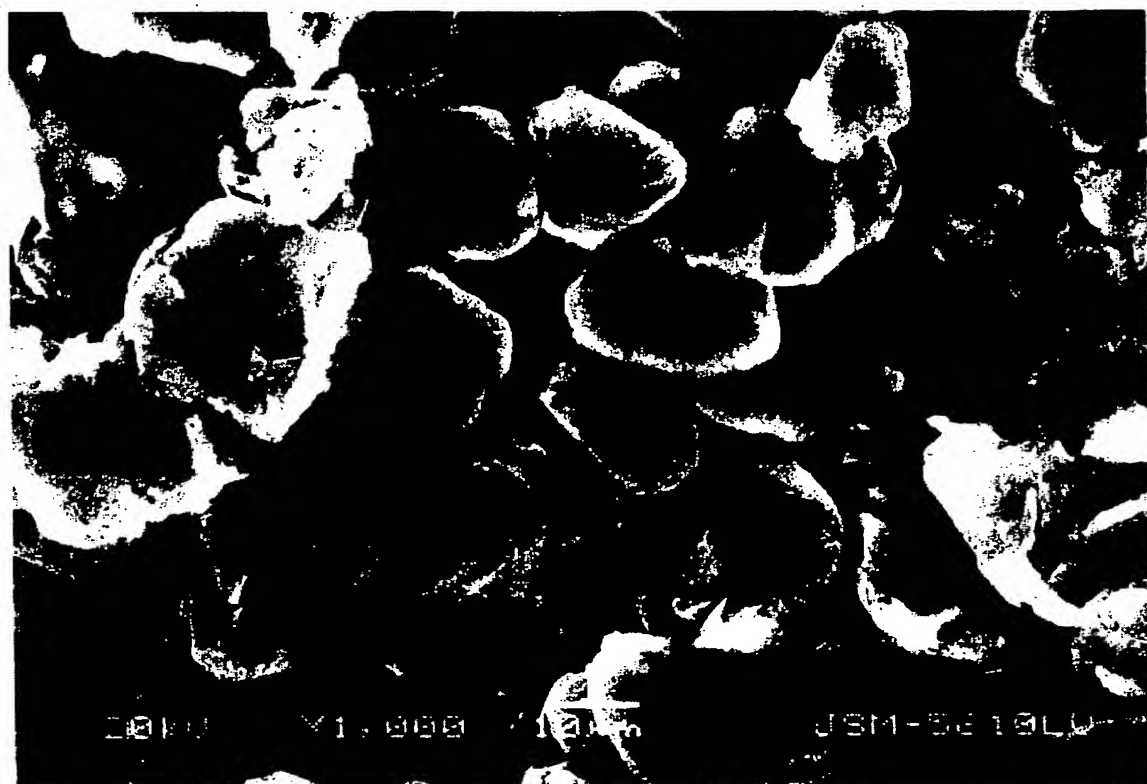


图 1

说明书附图



图 2

说明书附图

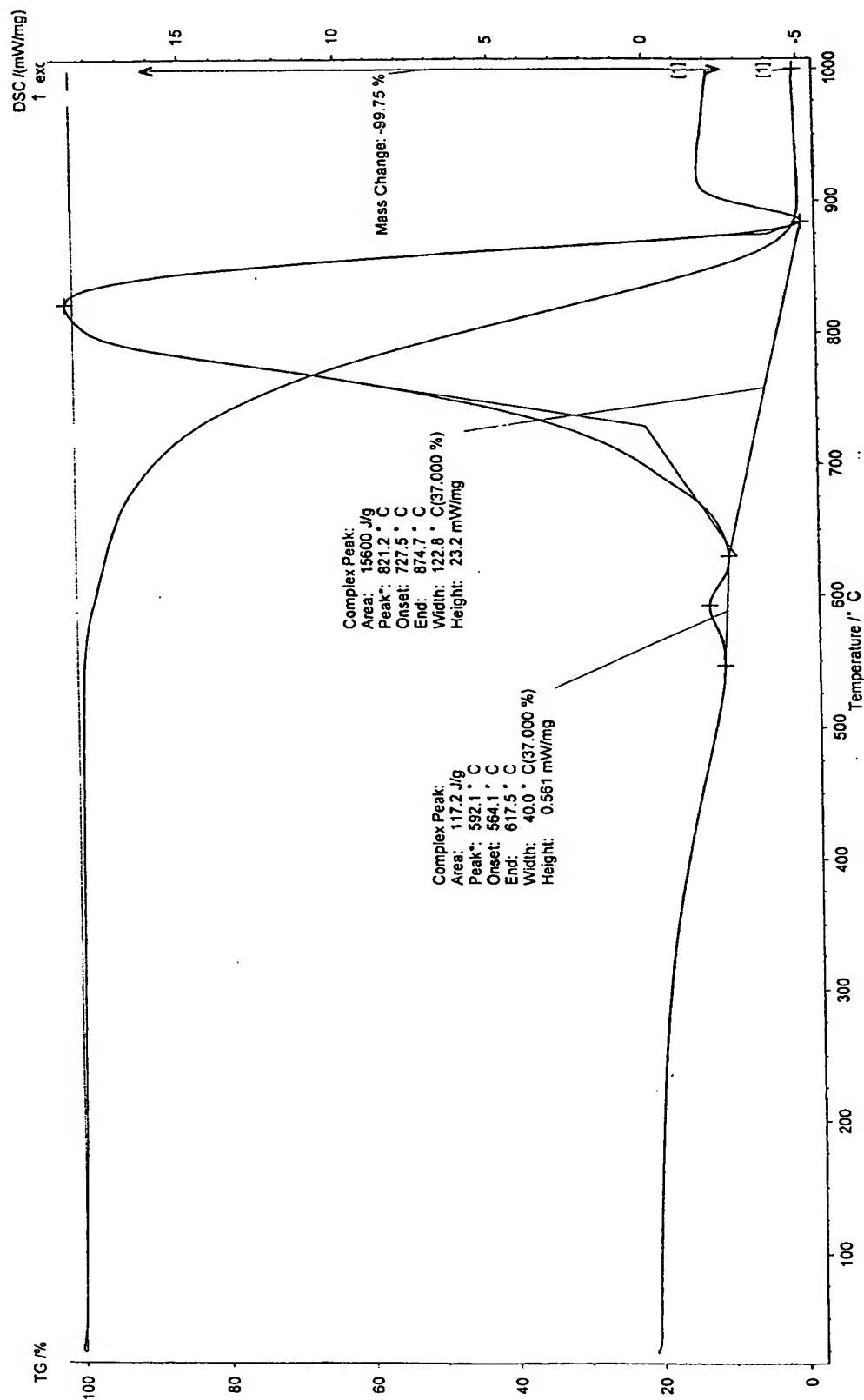


图 3